

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

87

(11)Publication number : 09-278598

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C30B 33/00
 B01J 13/00
 C23C 26/00
 // B01J 19/00

(21)Application number : 08-112066

(71)Applicant : TAKAMI TOMOHIDE
 INO SHOZO

(22)Date of filing : 09.04.1996

(72)Inventor : TAKAMI TOMOHIDE
 INO SHOZO

(54) MICELLE TYPE METAL FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain fine particles capable of using metal fine particles, which have been limited in use method and field hitherto, in various fields by absorbing molecular chain of an organic substance onto the surface of metal fine particles, and covering metal fine particles in micelle state.

SOLUTION: Micelle type metal fine particles 1 absorbing molecular chain 3 of organic substance having affinity for metal surface on the surface of multiple twin crystal particles 2 having 1-200nm particle diameter exhibit properties based on the terminal functional group 4 of a molecular chain 3. As the metal fine particles, various kinds of metal fine particles such as chromium, ZnTe, selenium, aluminum and copper can be used and especially, twin crystal particles of gold, silver, nickel, palladium, platinum, etc., are preferable. An alkanethiol such as mercaptoacetic acid or β -mercaptopropionic acid is used as the molecular chain 3 of the organic substance and carbon number of the alkyl chain is 2-18. Micelle type metal fine particles soluble in water are obtained by using a hydrophilic group such as hydroxyl group, carboxyl group, methyl group or phenyl group as the terminal functional group 4 of the molecular chain 3. Multiple twin crystal particles 2 are obtained by vacuum deposition onto substrate surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278598

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 3 0 B 33/00 | | | C 3 0 B 33/00 | |
| B 0 1 J 13/00 | | | B 0 1 J 13/00 | Z |
| C 2 3 C 26/00 | | | C 2 3 C 26/00 | Z |
| // B 0 1 J 19/00 | | | B 0 1 J 19/00 | N |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-112066

(22) 出願日 平成8年(1996)4月9日

(71) 出願人 595069675

高見 知秀

東京都大田区南馬込4丁目39番2号

(71) 出願人 595069686

井野 正三

埼玉県志木市幸町4丁目6番7号

(72) 発明者 高見 知秀

東京都大田区南馬込4丁目39番2号

(72) 発明者 井野 正三

東京都目黒区目黒3丁目20番6号 公務員
住宅103号

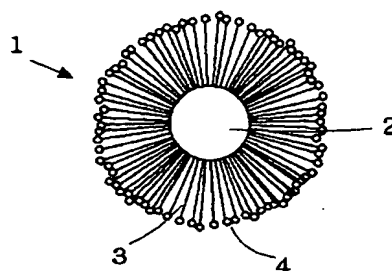
(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 ミセル型金属微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特異な性質を有する金属微粒子を得る

【解決手段】 アルカリハライド結晶等の表面に真空蒸着によって作製した多重双晶粒子をアルカンチオール等の金属表面への吸着基を有する有機物の溶液に混合することによって金属表面の表面に界面活性剤が形成するミセル状に有機物の分子鎖が結合したミセル型金属微粒子を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ミセル型金属微粒子において、金属微粒子の表面に有機物の分子鎖が吸着して金属微粒子をミセル状に覆ったことを特徴とするミセル型金属微粒子。

【請求項2】 金属微粒子が多重双晶粒子であることを特徴とする請求項1記載のミセル型金属微粒子。

【請求項3】 ミセル型金属微粒子の製造方法において、基板表面への真空蒸着によって作製した多重双晶粒子を金属表面への吸着基を有する有機物の溶液に混合することを特徴とするミセル型金属微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小な金属結晶粒子に有機物が結合した金属および有機物の性質を併せ持ったミセル型金属微粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属微粒子は様々な分野で利用されている。例えば、金属微粒子をポリイミドで被覆したり、鉄の微粉末を有機物質で被覆して磁性流体を作ることが古くから行われている。一方、微粒子は、粒子の大きさが小さくなると、大きな粒子では発現しない特異な性質を発現することが知られている。

【0003】例えば、 C_{60} に代表されるようなナノオーダーの微細な物質が有する特性の研究、さらにはそれらの微粒子を利用する研究が進められている。また、本発明者は、アルカリハライド結晶表面に形成された金の蒸着膜に関する研究過程において、正十面体、正二十面体構造の金の原子数が50~100個程度からなる多重双晶粒子を発見している。この粒子は、{111}面からなる正四面体状の双晶をつぎつぎに重ね合わせた構造を有しており、最密充填構造の特異な構造と性質を有している微粒子である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来は使用方法あるいは分野が限られていた金属微粒子を各種の分野で使用可能とした微粒子およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ミセル型金属微粒子において、金属微粒子の表面に有機物の分子鎖が吸着して金属微粒子をミセル型に覆ったミセル型金属微粒子である。また、金属微粒子が多重双晶粒子である前記のミセル型金属微粒子である。また、ミセル型金属微粒子の製造方法において、基板表面への真空蒸着によって作製した多重双晶粒子を金属表面への吸着基を有する有機物の溶液に混合するミセル型金属微粒子の製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明の金属微粒子を含有するミセル型金属微粒子は、金属微粒子の表面に、

有機物の分子鎖が結合したものであり、ちょうど界面活性剤の分子鎖が水中において疎水性基を中心にし、親水性基を外面にして球状に集まったミセルのように、金属微粒子表面に多数の有機物の分子鎖が化学的に吸着して球状に形成されたミセル型微粒子である。そして、得られたミセル型微粒子は、金属微粒子あるいは金属微粒子の表面に吸着した有機物の分子鎖の化学的性質に基づく各種の特性を示すものである。

【0007】例えば、有機物の分子鎖の末端を、メチル基、水酸基、カルボキシル基等のように各種のものに変えることによって、様々の有機物や水等の無機物に対する溶解性等をはじめとする性質を調整したり、様々な機能を有する物質を作製することができ、水や有機溶媒に溶解、または分散する金属を作製することができ、金属の塗布をはじめとする金属の利用技術として、また金属微粒子の有している特異な光物性をはじめとする物理的特性を利用することによって、電子デバイスや光エネルギーの変換物質としても応用することもできる。

【0008】図1に示すように、本発明のミセル型金属微粒子1は、金属微粒子とくに、多重双晶粒子2の表面に、金属表面と親和性を有する有機物の分子鎖3が吸着しており、ミセル型微粒子は、分子鎖の末端官能基4に基づく性質を示す。

【0009】金属微粒子としては、クロム、ZnTe、セレン、アルミニウム、銅などの各種の金属を使用できるが、とくに金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、インジウム等の多重双晶粒子が好ましい。また、金属微粒子の粒径は1nm~200nmであることが好ましく、10nm~100nmであることがより好ましい。1nmよりも小さいとミセル型構造を形成しないので好ましくなく、また200nmよりも大きいと微粒子としての特異的な性質を有さなくなるので好ましくない。

【0010】また、有機物の分子鎖としては、メルカプト酢酸、 β -メルカプトプロピオン酸、ドデカンチオール等のアルカンチオール等が好ましく、アルキル鎖の炭素数は2~18のものが好ましい。分子鎖は、直線状であり立体障害を起こさないものが良く、炭素数が20以上になると分子鎖が曲がる等の障害が起こるために好ましくない。有機物の濃度は、 10^{-7} mol/l以上が好ましく、それ以下になるとミセル型構造を形成するために必要な有機物が足りなくなる。また、有機物の分子鎖の末端官能基としては、水酸基、カルボキシル基、メチル基、フェニル基等を挙げることができる。末端官能基として親水性基を用いることによって水に対して溶解するミセル型微粒子を作製することができる。また、4-META (4-metacryloxyethyl trimellitate anhydride)等の金属に対して接着性を有する物質等も用いることができる。ミセル型微粒子は、金属微粒子に吸着させる有機物の分子鎖を含有する溶液中に金属微粒子を混合

することによって作製することができる。

【0011】本発明のミセル型金属微粒子の製造工程の一例を図2を参照して説明する。図2は断面によって説明する図である。図2(A)に示すように、真空中において食塩等のアルカリハライド結晶5の表面上に金属の原子を数十nmの厚さで蒸着して金属微粒子6を形成する。真空蒸着における真空度は、 10^{-6} torr以下とすることが好ましい。次いで、図2(B)に示すように、アルカリハライドを100~200nm蒸着し作製した微粒子を完全にアルカリハライドで被覆する。さらに、図2(C)に示すようにアルカリハライド結晶面上にさらに金属微粒子を蒸着する。以上の工程を繰り返すことによって、図2(D)に示すように多数の金属微粒子6を作製することができる。なお、金属の真空蒸着の際に隣接する金属の微粒子同士が融合して膜状の金属となった場合は金属の粒子が得られない。膜状に金属が生じた場合は、粒子状の金属と色の違いによって確認することができる。例えば、金微粒子を蒸着によって製造する場合には、金の微粒子により赤紫色~青色を呈するが、金箔が生じた場合には、金色となるので金属微粒子が生成していないことを知ることができる。次いで、図2

(E)に示すように金属の微粒子を含有したアルカリハライドを、吸着すべき分子鎖を含有する有機物の溶液7中に溶解することによってアルカリハライドの溶解によって分離した金属微粒子の表面に有機物の分子鎖が吸着して、図2(F)に示すような本発明のミセル型微粒子1が生成する。ミセル型微粒子はポリイミド等からなる分離カラム等によって溶液と分離して精製することができる。また、透析によってアルカリハライドやチオール等の残留物質と分離精製することも可能である。基板はアルカリハライドに限らず、溶媒に可溶で金属微粒子に用いる金属と結合しないもので、真空蒸着によって形成するものであれば各種の物質を用いることができる。

【0012】金属微粒子の表面に吸着する有機物の分子鎖を含有する溶液は、濃度が 10^{-3} ~ 10^{-6} mol/lの溶液が好ましく、メルカプト酢酸、 β -メルカプトプロピオン酸の水溶液の場合には水溶液が好ましく、ドデカンアルカンチオールの場合には、エタノールと水の混合液が好ましい。また、グリセリンはアルカリハライドと有機物の両者を溶解するので、水に溶解しない有機物の分子鎖を金属微粒子の表面に結合する際に溶媒として使用することができる。

【0013】本発明のミセル型金属微粒子は、金属表面に末端官能基を有した有機物からなる多数の分子鎖を吸着しているので特異な性質を発現し、金属微粒子材料、金属塗装材料、微粒子ゲル材、金属極超薄膜作製装置、光エネルギー変換装置等に用いることができる。

【0014】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明する。
実施例1

真空装置内を 2×10^{-6} torrの真空度として、縦10cm×横10cmの常温の基板の上に食塩を100nmの厚さに蒸着した。次いで、基板の温度を300℃に加熱して金の金属原子を5nmの厚さに蒸着し粒径10~60nmの微粒子を作製した。図3に金属微粒子の透過型顕微鏡写真を示す。正二十面体構造を有する微粒子が示されている。さらに基板の温度を300℃に保持して食塩を100nmの厚さに蒸着した。形成された食塩上に金の金属原子を5nmの厚さに蒸着し、さらに食塩を蒸着する操作を繰り返し行い、金属微粒子層を10層有する金属微粒子を食塩中に含有した蒸着物を得た。得られた蒸着物を濃度 10^{-3} mol/lの β -メルカプトプロピオン酸を含有する水溶液に溶解し、ポリイミドからなる分離カラムによって精製した。

【0015】得られたミセル型金属微粒子を超高真空用走査型電子顕微鏡（日本電子製）によって観察し、その結果を図4に示す。図3に示した金属微粒子表面にミセルが吸着していることを示している。

【0016】また、得られたミセル型金属微粒子をケイ素表面に塗布した試料に15keVの電子線を照射した時に発生するX線のスペクトルをX線分光器（堀場製作所製M-915）によって測定しその結果を図5に示す。金原子に基づく金のM α 、 β 線、L α 、 β 線、そしてアルカンチオールの硫黄原子に基づくK α 線が観測された。なお、図5において、Siは、ナノミセルを吸着させた基板に基づき、Clはナノミセル作製時に使用した食塩に基づき、Cr、Feは真空槽のステンレスに基づくピークである

濃度 10^{-3} mol/lの β -メルカプトプロピオン酸水溶液中で作製したミセル型金微粒子の溶液の¹H NMRによって測定し、そのスペクトルを図6に示す。 β -メルカプトプロピオン酸のみのスペクトル(A)に対して、ミセル型金微粒子は(B)で示すように、化学シフトを起こしており、金微粒子とチオールのメルカプト基が結合していることを示している。

【0017】

【発明の効果】本発明は、金属微粒子の表面に有機物からなる分子鎖を吸着させて、金属微粒子をミセル型金属微粒子としたので、金属微粒子は吸着した分子鎖の特性に基づく特性を付与することができる。また、金属微粒子に液体への溶解性等の特性を付与することができるので、ミセル型金属微粒子を溶解もしくは分散した液体を塗布することによって金属微粒子を塗布することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のミセル型金属微粒子を説明する図である。

【図2】本発明のミセル型金属微粒子の製造方法の一例を説明する図である。

【図3】金属微粒子を説明する透過型電子顕微鏡写真で

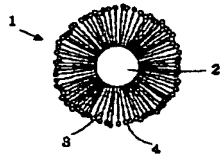
ある。

【図4】ミセル型金属微粒子を説明する走査型電子顕微鏡写真である。

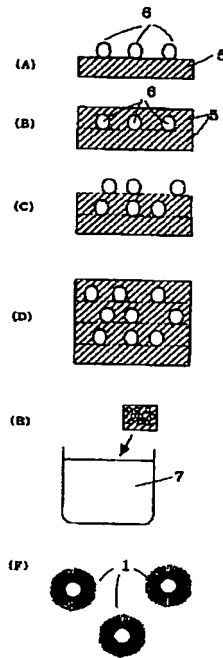
【図5】ミセル型金属微粒子のX線スペクトルを説明する図である。

【図6】ミセル型金属微粒子を溶解した溶液および溶媒

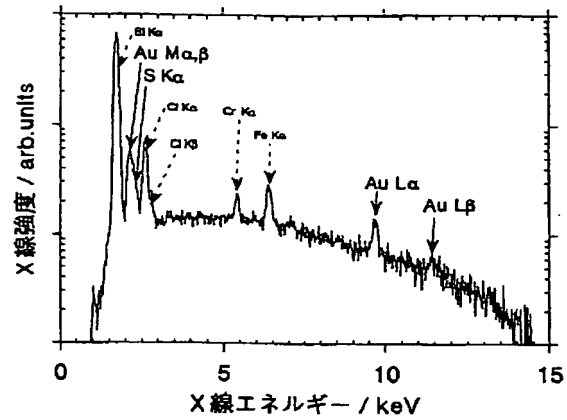
【図1】



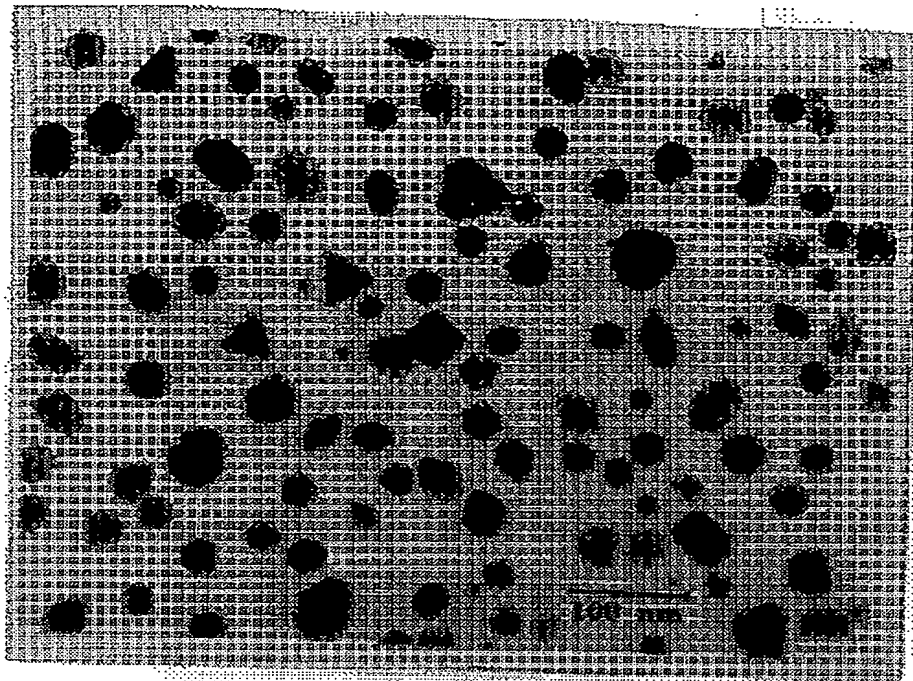
【図2】



【図5】

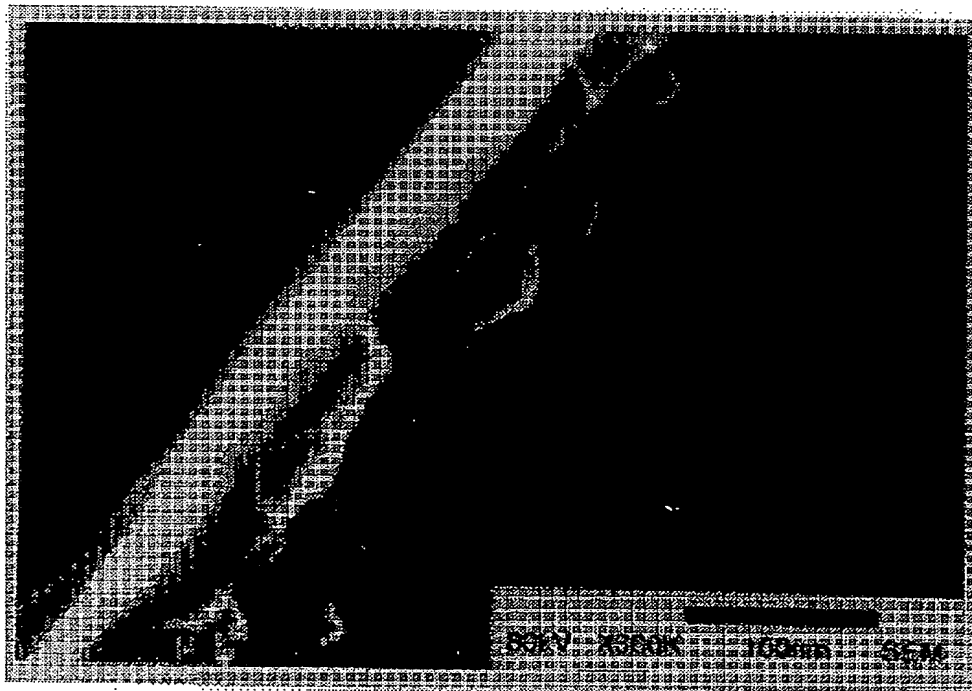


【図3】



図面代用写真

【図4】



図面代用写真

【図6】

